

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-161264

(P2002-161264A)

(43) 公開日 平成14年6月4日 (2002. 6. 4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	M 3 J 0 4 3 Z 4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/24 5/00	C E W	C 0 8 J 3/24 5/00	C E W Z 4 F 0 7 1 4 H 0 1 7
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2000-358196(P2000-358196)	(71)出願人	000003263 三菱電線工業株式会社 兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地
(22)出願日	平成12年11月24日(2000. 11. 24)	(72)発明者	川東 正記 和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工業株式会社箕島製作所内
		(72)発明者	慶上 伸雄 和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工業株式会社箕島製作所内
		(72)発明者	木挽 一彦 和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工業株式会社箕島製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐プラズマ性シール

## (57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、耐酸素プラズマ特性に優れた耐プラズマ性シールを提供することである。

【解決手段】 上記課題は、フッ素系ゴムに対して結晶性樹脂が添加されてなるフッ素ゴム系組成物を架橋したことを特徴とする耐プラズマ性シールによって解決される。この場合、フッ素系ゴム 100 重量部に対して、無機物は 1 重量部以下にせしめることが好ましい。特に、結晶性樹脂はポリエチレンであり、かつフッ素ゴム系組成物は有機過酸化物にて架橋された態様が好ましい。本発明の耐プラズマ性シールは半導体製造装置用シールに最適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素系ゴムに対して結晶性樹脂が添加されてなるフッ素ゴム系組成物を架橋したことを特徴とする耐プラズマ性シール。

【請求項 2】 フッ素系ゴム 100 重量部に対して、無機物は 1 重量部以下にせしめたことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の耐プラズマ性シール。

【請求項 3】 フッ素系ゴムが、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、プロピレン-四フッ化エチレン共重合体の少なくとも一種から選ばれてなる特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の耐プラズマ性シール。

【請求項 4】 結晶性樹脂はポリエチレンであり、かつフッ素ゴム系組成物は有機過酸化物にて架橋されたことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項～第 3 項記載の耐プラズマ性シール。

【請求項 5】 耐プラズマ性シールが半導体製造装置用シールである特許請求の範囲第 1 項～第 4 項記載の耐プラズマ性シール。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐プラズマ性シールに関し、さらに詳しくは、耐酸素プラズマ性に優れた半導体製造装置用シールに関する。

【0002】

【従来技術】耐プラズマ性が必要な半導体製造装置用シールは、半導体の基板であるシリコンウエハー等の表面にエッチング、あるいは薄膜を形成させるなどの処理をするための加工室等に用いられるシールとして適用され、このシールには、耐熱性、低ガス透過性の他、シール使用時にプラズマにより劣化し、塵となって半導体基板へ汚染しないことが要求されている。

【0003】従来の半導体製造装置用シールに用いられるエラストマーとしては、フッ素系エラストマー、シリコン系エラストマーがある。フッ素系エラストマーは、通常、ポリオール架橋剤やアミン架橋剤が配合され、さらに通常は架橋を効率的に行う目的で酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化鉛系等の重金属を含む無機系の受酸剤が配合される。また、引張強さ、伸び率、及び圧縮永久歪み特性を向上させるために、補強剤としてカーボンブラックなどが配合される。

【0004】これらのシールは、シリコンウエハーへのエッチング処理等時には、酸素雰囲気下でプラズマ処理条件下にされるので、換言すると、酸素ガスが励起された状態にさらされるため、劣化しやすく脆くなり、シール劣化物が飛散してシリコンウエハーを汚染する等の問題があり、微細な異物混入を極端に嫌う半導体の製造装

置用シールに適用するには十分な特性を有しているとは言えなかった。

【0005】このような問題を解決するシールとして、ふっ素エラストマー 100 重量部に対して、シリカ 1～50 重量部を配合し、金属化合物、カーボンを低減させた組成物を有機過酸化物にて加硫したシールがある（特開平 6-302527）。

【0006】しかしながら、この組成物を用いたシールであっても、圧縮永久歪みが大きく、またプラズマ照射条件下でのシールの重量減少も大きく、すなわちシールからの発塵により半導体製造装置内部を汚染する問題が依然あり、また半導体製造装置用シールに適用する場合には、シールとしての寿命が短いという問題もあった。

【0007】また、耐オゾン性フッ素ゴムとして、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、または、及び、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体を有機過酸化物にて加硫したシールがある（特開平 8-151450）。しかしながら、この組成物を用いたシールであっても、半導体製造装置に適用しうだけの圧縮永久歪み特性がないという問題が依然あった。また、プラズマ照射条件下という過酷使用条件下では、シールとしての寿命が短いという問題もあった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐酸素プラズマ性、圧縮永久歪み特性に優れた半導体製造装置用シールを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題は、（1）フッ素系ゴムに対して結晶性樹脂が添加されてなるフッ素ゴム系組成物を架橋したことを特徴とする耐プラズマ性シールによって解決される。この場合、フッ素系ゴム 100 重量部に対して、無機物は 1 重量部以下にせしめることが好ましい。また、フッ素系ゴムは、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン-四フッ化エチレン共重合体の少なくとも一種を用いることが好ましい。特に、結晶性樹脂はポリエチレンであり、かつフッ素ゴム系組成物は有機過酸化物にて架橋された態様が好ましい。本発明の耐プラズマ性シールは半導体製造装置用シールに最適である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で用いるフッ素系ゴムとして、公知のものをを用いることができ、例えば、2 元系フッ素ゴムとして、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、3 元系フッ素ゴムとして、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、

フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合体、パーフルオロ系フッ素ゴムとして、四フッ化エチレン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、プロピレン系フッ素ゴムとして、フッ化ビニリデン-プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、エチレン系フッ素ゴムとして、パーフルオロビニルエーテル-エチレン-四フッ化エチレン共重合体、パーロロ系フッ素ゴムとして、テトラフルオロエチレン-パーフルオロビニルエーテル共重合体などが挙げられる。これらの材料は、公知の材料を用いることができ、また単独で用いてもよく、また併用してもよいが、これらの中で、耐酸素プラズマ性の点で好ましくは、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン-四フッ化エチレン共重合体、プロピレン-四フッ化エチレン共重合体である。

耐酸素プラズマ性、圧縮永久歪みの点から、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、または、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合体を用いることが特に好ましい。

【0011】結晶性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリフェニレンオキシド、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリエチレンテレフタレートなどが例示できる。特に、耐酸素プラズマ性の点からポリエチレンが好ましい。なお、本発明でいう結晶性樹脂の結晶化度は J I S K 7112 の密度勾配管法によって測定した密度から、以下の式にて算出した。

$$\text{【0012】結晶化度} = \{dc(d-da)\} / \{d(dc-da)\} \times 100 (\%)$$

dは密度測定値、dcは結晶密度、daは非晶密度

【0013】結晶性樹脂の結晶化度は、20～60%、好ましくは30～50%である。結晶化度が20%未満では、耐酸素プラズマ性が低下する傾向にあり、60%を越えると圧縮永久歪みが低下する傾向にある。

【0014】本発明では、フッ素系ゴムに対して結晶性樹脂が添加される割合は、フッ素系ゴム100重量部に対して、結晶性樹脂2重量部～40重量部、好ましくは4～30重量部、特に好ましく5～25重量部である。2重量部よりも少なければ、耐酸素プラズマ性が低下する傾向にあり、40重量部を越えると圧縮永久歪みが低下する傾向にある。

【0015】架橋方法としては、有機過酸化物架橋、アミン加硫、ポリオール加硫など 公知の方法を採用できる。有機過酸化物としては、公知のものが使用でき、例えば、ベンゾイルパーオキシド、1, 1-ビス-tert-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサ

カン、n-ブチル-4, 4-ビス-tert-ブチルパーオキシバレート、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエト、ジ-tert-ブチル-オキシ)m-ジ-イソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサ、2, 5-ジメチル-2, 5-tert-ブチルパーオキシヘキシン等が挙げられる。有機過酸化物は、フッ素系ゴム100重量部に対して、有機過酸化物1～10重量部、好ましくは1～5重量部用いる。有機過酸化物1重量部未満であると、十分な架橋がされず発塵が生じやすくなる。また、10重量部よりも多いと弾性に乏しくなるため、密閉性が悪くなる。

【0016】また、本発明における耐プラズマ性シールに用いる組成物には、良好な密閉性を得るために、架橋助剤を添加することが好ましい。架橋助剤としては、N, N'-m-フェニルジマレイミド、トリアリルシアヌレート、ジアリルマレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、エチレングリコールアクリレート、トリエチレングリコールアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロペントリメタアクリレート等が例示される。好ましい架橋助剤としては、N, N'-m-フェニルジマレイミド、トリアリルシアヌレートである。該架橋助剤の配合量は、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルエーテル共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド共重合体、ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体の少なくとも1種または2種以上の100重量部に対して、架橋助剤0, 1～10重量部、好ましくは0, 5～5重量部である。

【0017】また、本発明で採用しうる他の架橋方法として、アミン加硫、ポリオール加硫などがあるが、アミン加硫、ポリオール加硫などでは受酸剤として金属酸化物が用いられプラズマ照射によって、シール組成物の有機物が劣化し、シール材中の無機物が露出する問題を低減させる点から有機過酸化物架橋が好ましい。

【0018】本発明では、フッ素系ゴム100重量部に対して、無機物は1重量部以下にせしめることが好ましい。すなわち、無機物を配合するとプラズマ照射によって、シール組成物の有機物が劣化し、シール材中の無機物が露出する問題が生じる場合があるため、特に異物混入を嫌う半導体製造装置用シールとする場合には、フッ素系ゴム100重量部に対して、無機物は1重量部以下にせしめて無機物の飛散を抑制することが好ましい。

【0019】本発明における半導体製造装置用シールは、圧縮成形、押出成形等の公知の方法によって成形し、公知の方法により加硫すればよい。

【0020】以下に実施例を用いて本発明の効果を説明

10

20

30

40

50

する。

【実施例 1】フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体 100 重量部に対して、結晶化度 50% のポリエチレン 5 重量部、ジクミルパーオキシド 2 重量部を配合した組成物をニーダー及びオープンロールにて混練し、165℃で 20 分間プレス加硫して O リング成形した後、さらに 230℃で 24 時間の 2 次加硫を行なった。この O リングを下記方法で耐酸素プラズマ性、圧縮永久歪の各特性試験を行った。

#### 【0021】1) 耐酸素プラズマ性

上記方法で作成した O リングを下記のプラズマ照射条件下に暴露し、その前後の質量減少率を調べた。

【プラズマ照射条件】出力 300 W、照射時間 2 時間。

#### 2) 発塵性

上記方法で作成した O リングを下記のプラズマ照射条件下に暴露し、パーティクル数を調べた。

【プラズマ照射条件】出力 1300 W、照射時間 1 時間。

#### 3) 圧縮永久歪み

上記方法で作成した O リングを 200℃で 70 時間加熱した後、ASTM D1414 により圧縮永久歪みを測定した。

【0022】【実施例 2】実施例 1 のフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体をフッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル-四フッ化エチレン共重合 \*

#### 【評価結果】

	質量減少率	パーティクル数	圧縮永久ひずみ
実施例 1	15%	1000 個	12%
実施例 2	20%	1100 個	10%
実施例 3	20%	1000 個	30%
実施例 4	25%	900 個	30%
比較例 1	40%	1000 個	12%
比較例 2	25%	10000 個	20%

#### 【0028】

【発明の効果】本発明によれば、耐酸素プラズマ性、圧縮永久歪特性に優れたシールとすることができ、特に半導体製造装置用シールとして最適である。したがって、本発明のシールを用いれば、酸素プラズマに対して優れた安定性を有するため、該条件下であっても、該シール※

\* 体、結晶化度 50% のポリエチレン 5 重量部を結晶化度 45% のポリエチレン 3 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして O リング成形した。

【0023】【実施例 3】実施例 1 のフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体をプロピレン-四フッ化エチレン共重合体、結晶化度 50% のポリエチレン 5 重量部を結晶化度 45% のポリプロピレン 10 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして O リング成形した。

10 【0024】【実施例 4】実施例 1 のフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体をパーフルオロビニルエーテル-エチレン-四フッ化エチレン共重合体、結晶化度 50% のポリエチレン 5 重量部を結晶化度 35% のポリエチレン 20 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして O リング成形した。

【0025】【比較例 1】フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体を用い、結晶化度 50% のポリエチレン 5 重量部を添加しない以外は実施例 1 と同様にして O リング成形した。

20 【0026】【比較例 2】フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体を用い、結晶化度 50% のポリエチレン 5 重量部に代えてシリカ 30 重量部に代えた以外は実施例 1 と同様にして O リング成形した。

【0027】以下に、実施例 1 ~ 実施例 4、及び比較例 1、2 の評価結果を示した。

※から異物が発生しない。このため、異物混入を嫌う半導体製造装置のシール材として適用しても、半導体基板のシリコンウエハーに付着せず、異物付着による不良半導体製品が減少する。また、シールの長寿命化が図れたため、シールのメンテナンスが軽減する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 08 K 5/14		C 08 K 5/14	5 F 004
C 08 L 23/06		C 08 L 23/06	5 F 045
27/12		27/12	
101/00		101/00	
F 16 J 15/20		F 16 J 15/20	
H 01 L 21/205		H 01 L 21/205	

(5)

特開 2 0 0 2 - 1 6 1 2 6 4

21/3065

21/302

B

(72)発明者 川島 誠五  
和歌山県有田市箕島663番地 三菱電線工  
業株式会社箕島製作所内

F ターム(参考) 3J043 CB14 DA03  
4F070 AA13 AA23 GA05  
4F071 AA15 AA26 AA26X AA27  
AA27X AA76 AC08 AH12  
AH19 BB03 BC05 BC07  
4H017 AA03 AB07 AB12 AC01 AC16  
AD03 AE02 AE05  
4J002 BB032 BB122 BC032 BD121  
BD131 BD141 BD151 BG052  
CF062 CH072 EK036 EK046  
EK056 EK066 FD140 FD146  
FD150 GJ02 GQ00 GR01  
5F004 BC01 BD04 DA26  
5F045 AA08 BB15 EB10